

「単元素バルク金属ガラス」はまぼろしだった ～ Zr、Tiの高温高圧下における非晶質化の検証～

独立行政法人日本原子力研究開発機構
量子ビーム応用研究部門
服部 高典、齋藤 寛之
内海 渉、青木 勝敏
スプリングエイトサービス株式会社
金子 洋、岡島 由佳

1. はじめに

金属ガラスというと、あまりなじみのない人は、スタートレックに出てくる透明アルミニウムのような透明金属を思い浮かべるかもしれない。透明で電気伝導性のある物質は実在するが（例えばIndium Tin Oxide通称ITOのように）、金属ガラスはそれとは異なり、「結晶化臨界冷却速度より速く融液を冷却することによってできた非晶質金属固体」、つまり、結晶化しないよう融液を手早く冷やして固めた金属である。それらは透明ではないが、その代わりに、結晶金属にはない有用な特性（高強度、軟磁性、高い耐腐食性等）を持っている。そのため、小型軽量バルブスプリング、コリオリ流量計のガラス振動子、高感度圧力センサ、リニアアクチュエーター、身近なところでは、ゴルフクラブのフェース材料、携帯電話のフレーム、Parmのシャーシ、腕時計のケーシングなどにも実用化されている。

発見当初は、単ロール法などによって融液を超急冷（ 10^6 /秒）することにより、リボン状の金属ガラスが作られていた。しかしながら、急冷速度の制約のためにその大型化が困難であり、工業的にはあまり注目されていなかった。1980年代後半、井上らによって100 /秒という比較的小さな臨界冷却速度を持つ金属ガラスが発見され、バルク形状をした金属ガラス（バルク金属ガラス：BMG）が形成され実用化への道が開かれた。その後、さらに小さな臨界冷却速度を持つBMGが精査され、数cm～数10cmクラスのサイズを持つBMGが現在作製可能となっている。このような一連の研究から、BMG形成のためには、以下のような条件が必要であることが経験的に知られている^[1]。

- ・構成元素が数種類以上であること
- ・それら構成元素のサイズミスマッチが12%以上で

あること

- ・それらの元素が化合物化しやすいこと（合金の形成エネルギーが負であること）

上記の第一則で示されるように得られるBMGは多元系であり、高温下での分解が避けられず、その使用温度範囲が限られてきた。一方最近、上記の経験則に反して、単一元素（Zr及びTi）からなるBMGの形成が高温高圧下において報告された^[2,3]。このBMGは単元素であるがゆえに高温下での分解の恐れがなく（結晶化の恐れはあるが）、高温下でも使用可能なBMGへの期待を抱かせた。実際に、このようにして得られた単元素BMGは1000 /秒でも安定に存在するという驚異的性質を持つと報告されている^[2,3]。この発見は実用上のみならず、基礎科学の分野でも新しい非晶質化のメカニズムとして、多くの注目を集めた。しかしながら、これらの報告は、高温高圧実験の結果に基づくものであり、常圧下と比べその根拠となったデータの信頼性に乏しく、その形成に対して疑問視する声もあった。われわれは最近、この単元素BMG形成の検証を行うために、高圧下においても信頼性の高いデータを得ることのできる手法を開発し、その真偽を確かめた。得られた結果は、実験手法の問題に加え、構成金属が本質的に持つ異常な格子振動によって誘起された“急激な粒成長”の誤認であることがわかった^[4]。本稿では、検証した結果とその経緯を紹介する。

2. 過去の報告とそれらの再現実験

筆者らが、単元素BMGを初めて耳にしたのは、2004年に参加したGordon Research Conferenceである。思えばこれが本研究の始まりであり、以後、BMG形成の真偽に頭を悩ます日々が続くこととなった。当時報告された単元素BMG形成の結果をま

とめると次のようになる。

図1にZr、Tiの高温高压相図を示す。常温常圧下ではhcp構造を持つ相が安定であり、高压下では相(六方晶)へと転移する。また高温下ではbcc構造をもつ相が安定である。Zhang&ZhaoはZrを室温で5.3GPa~8.6GPaの圧力まで加圧した後昇温すると、相の安定領域に入ったところで相の回折パターンが表れ、その後まもなく全てのBraggピークが消失すると報告した。また、これらの相は回収しても依然Braggピークを出さず、常温常圧下にクエンチ可能であるとしている^[2]。さらに、1年後Wangらによって、同族元素であるTiにおいてもほぼ同じような振る舞いが見られることが報告された^[3](Tiにおいては、形成されたBMGは常温常圧下に回収すると結晶相に逆転移してしまう)。これらの実験結果から、単元素のバルク金属ガラスが高温高压下で形成されると結論されている。また、これらの現象は、相の三重点近傍の温度圧力で見られることからPhase confusion model(三重点近傍で、物質がどの相に転移するか迷い、非晶質化するというモデル)によって説明がなされている^[3]。

一方、Gordon Conferenceから帰った後、われわれもZhang&Zhaoの追試実験を行い、かれらの結果

を確認した。また、Tiに関してもWangらに先んじて実験を行い、Zrと同様の振る舞いをすることを発見していた。これらの結果から、われわれも非晶質化が確かに起こっているものと考え、形成された非晶質固体の構造解析を試みた。測定データを解析してみると、予想に反して非晶質固体の原子配列を特徴付ける構造因子 $S(Q)$ 及び二体分布関数 $g(r)$ をうまく導出できないことが分かった。また、その元となる非晶質固体のX線散乱強度プロファイルも実験ごとに再現性がなく、また出発試料の状態(粉末かロッドか)によっても得られる強度が異なるということが分かった。これらの結果から、われわれは単元素BMGの形成に関して、疑問を持ち始めた。そのような立場から、彼らのデータを見直してみると、以下に示すいくつかの奇妙な振る舞いが見られることがわかった。

- ・非晶質固体の形成に際し、X線回折パターンにおいて顕著なベースラインの上昇が見られない点。非晶質といても、散乱強度がないわけではなく、その局所構造に応じた特徴的な散乱パターンが生じる。一般にその強度は、非晶質固体の第一ハローにおいて、結晶の最強線の強度のおよそ1/20~1/5となる。従って、非晶質固体が形成された場合、それに伴う顕著なベースラインの上昇が見ら

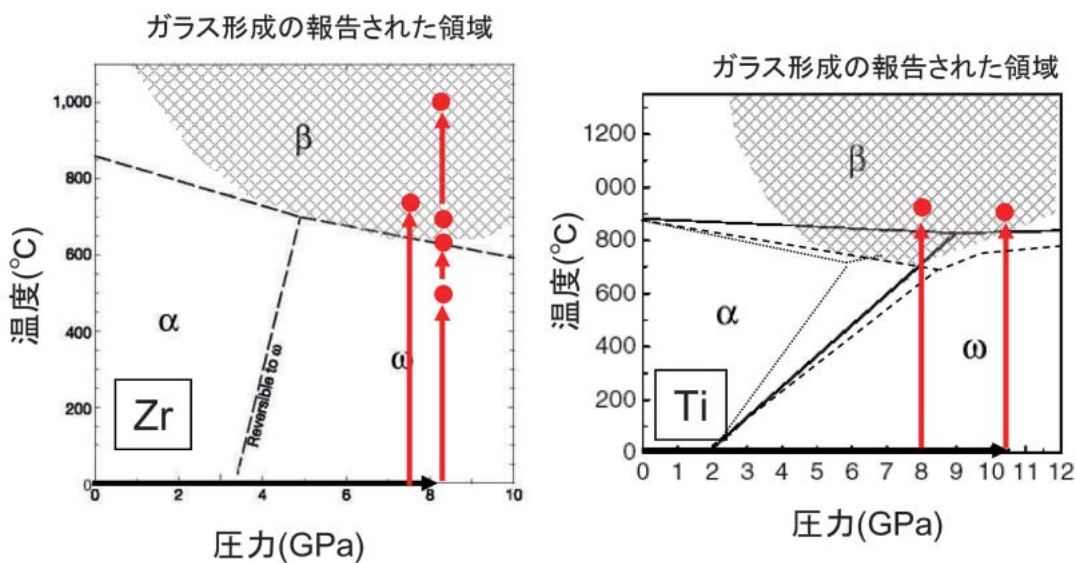


図1 ジルコニウムとチタンの高温高压相図^[5]と今回の実験条件。常温常圧下では、hcp構造(相)が安定であり、加圧により六方晶構造(相)へ、加熱によりbcc構造(相)へと変化する。この状態で加熱すると、斜線で示した温度圧力領域で金属ガラスが形成されることが報告された^[2,3]。

れなくてはならない。

- ・Tiにおいて、形成されたBMGを常温に戻した場合、結晶相に戻る点。Wangらが報告している「形成された非晶質が1250 まで安定である」という事実は、ガラス転移温度が1250 以上であることを示しているが、それに反して、室温へ戻す際に凍結されたはずの原子の動きが復活し、結晶化を起こすのは不思議である。

以上のことは、高温高压下で非晶質化と異なる何か別の現象が起こっている可能性を示唆している。われわれはその真相を確かめるべく、高压下においても信頼性の高いデータを得ることのできる実験手法の開発を行い、その検証を行った。

3. X線に対して透明なアンビルを用いた高压下角分散X線回折法(ADX法)の開発

われわれの実験結果を示す前に、過去の実験で得られたデータの素性を明らかにするために、その時用いられた実験手法を図2に示す(先に述べたわれわれの再現実験も同様の手法を用いている)。実験は、マルチアンビルセル高温高压発生装置^[6]を用いたエネルギー分散X線回折法(EDX法)によって

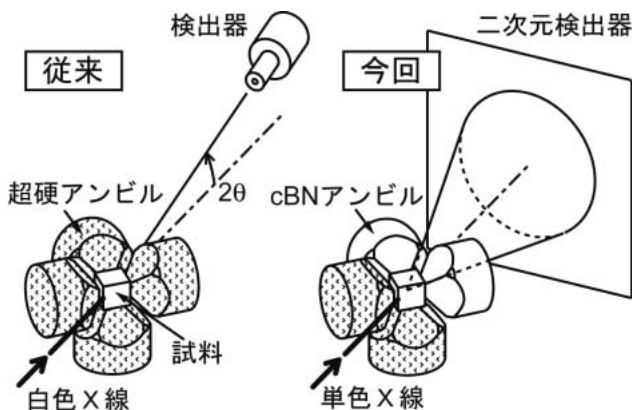


図2 従来の方法(EDX法)と今回新たに開発したADX法との比較。従来の方法では、高压アンビルの隙間を通して試料の散乱強度を検出し、高温高压下における試料の状態を観察する。しかしながら、アンビルの隙間が小さいため(約0.8mm) 試料の情報の一部しか得ることができない。今回の実験法においては、X線に対して透明なアンビル^[7](立方晶BN)と二次元検出器(イメージング・プレート)を用いることにより、アンビル越しに試料のX線散乱強度を得ることができ、試料の情報を広い角度範囲にわたって得ることができる。

行われている。圧力発生は、試料を封じ込めた圧力媒体を6つの超硬製アンビルで三次元的に押すことで行われる(図2)。また、昇温は試料を取り囲むように配置されたグラファイト円筒ヒーターに通電することで行われる。約0.3mm×0.1mm程度の大きさに切り出された白色放射光X線をアンビルの隙間を通して試料に入射する。試料によって散乱されたX線をアンビルの隙間(約0.8mm)を通して、固体半導体検出器(Solid State Detector、SSD)で検出し、それらをエネルギー分解することで、試料の原子配列を調べる。また、試料を取り囲む物質(試料容器、ヒーター)からの散乱の混入を防ぐために、受光側にシャープなスリットを配し、検出器が試料のみを見込むようにしている。この手法は、検出器を動かさないでよいという点や、ほぼ試料のみの情報を得られるという点で、高压実験と大変相性がよく、マルチアンビルセル高压発生装置を用いた放射光実験において、標準的に用いられている方法である。しかしながら、この方法は、試料で散乱されたデバイリングの一部しか観測していないという欠点を持つ。これは、試料がきれいな粉末状でなくデバイリングが一様でない場合、試料の状態を見誤る可能性がある。特に、高温下で結晶が粒成長を起こすような条件下では、そのデータの解釈に注意が必要となる。

図2にわれわれの開発した角度分散X線回折法(ADX法)を示す。実験は、原子力機構ビームラインBL14B1及びBL22XUにおいて行った。高压発生には、SMAP180マルチアンビル高压発生装置を用いた。本システムでは、高温高压下で粒成長が起っても、試料の状態を正確に知ることができるように、二次元検出器を用いたADX法を採用している。入射線として60keVないし70keVに単色化されたX線を、アンビルの隙間を通して試料に導入する。試料で散乱されたX線を、試料から42cmの位置におかれた20cm×25cmの大きさを持つイメージプレート(Fuji Film BAS-MS2025)で検出する(最大検出可能角~28°)。通常このようにしても、出射側のアンビルの隙間が狭いため、EDX法の時と同様にデバイリングの一部しか観察することができない。この問題を克服するために、出射側の2つのアンビルとして、X線に対して透明な立方晶窒化ボロン(cubic BN)製のもの^[7]を用いている。このような実験システムを用いることによって、高温高压下においても試料のデバイリング全体を見ることが

できるようになり、試料の高温高压状態をより正確に知ることができるようになった。

4. ADX法による検証

図3に新しく開発したADXシステムによって得られた高温高压下におけるZr及びTiの回折パターンを示す。実験は、過去に非晶質化の報告がなされた温度圧力パスに沿って行った。以下に実験結果の概略を示す。Zrにおいて、約8.3GPa、500 Kでは相のきれいなデバイリングが観測される(図3a)。そのまま650 Kまで加熱すると、高温相への転移が見られる。この時、回折パターンはきれいなデバイリングを示さず、デバイリングに沿ったスポット状になっている(図3b)。さらに約700 Kまで加熱すると、もはやデバイリングは見られず、いくつかの強いBraggスポットのみが観測される(薄くみえているデバイリングはボロン圧力媒体又は六方晶BN試料容器からのものである)(図3c)。この一連の回折パターンの変化は、温度の上昇に伴って結晶が粒成長することを示している。さらに1000 Kまで加熱しても、回折パターンに変化は見られず、Zrは依然結晶のままであった。同様な振る舞いはTiにおいても見られ(図3d)、非晶質化を示すような結果は得られなかった。

5. EDXデータにおいてBraggピークが見られない理由

すでに述べたように、EDX法においては試料からのデバイリングのごく一部しか見ていない。そのため、今回ADX法で観察されたような結晶の粒成

長が起こった場合に、EDX法ではBraggスポットを見落とす可能性がある。これを示すために、EDX法で観測している角度領域をADX法のものと比較したものを図3cに示す。EDX法で観測している角度領域はADX法で観測している領域に比べずいぶん小さいことがわかる。また実際に、ADX法で観測されたBraggスポットはEDX法における観測可能領域に入っていないことが分かる。このことから、過去のZr、TiにおけるBMG形成は、EDX実験でのBraggスポットの見落としに起因する結晶の粒成長の誤認であることが分かる。

6. 高温高压下の回折パターンにおける不可解な点とその謎解き

このようにして、われわれは過去に報告された単元素物質におけるBMG形成を否定したわけであるが、Zr、Tiの粒成長の様子及びEDX法で得られた回折パターンにおいて、以下に示すような不可解な点が見受けられた。これらの点は、過去の研究において、非晶質化を結論させた原動力となったものであり、また非晶質化を否定する上で最後までわれわれを悩ませた現象である。われわれは、これらを理解するために、過去のZr、Tiに関する研究を精査し、それらの原因を推定し実験的に確認した。以下にその詳細を示す。

今回の実験において、Zr及びTiは(各圧力での)融点に比べ比較的低い温度で急激な粒成長を起こした。例えば、Zrにおいて急激な粒成長が見られた温度は、7.6GPaにおいて約600~650 Kの間であり、

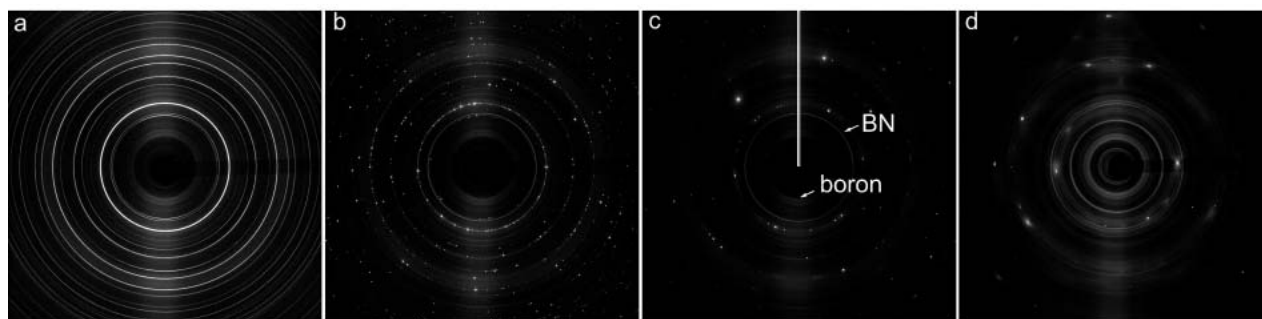


図3 ADX法で得られた高温高压下におけるZr、TiのX線回折パターン。(a)8.3GPa、500 KにおけるZrからのデバイリング、(b)8.3GPa、650 KにおいてZrへの転移が始まる、(c)8.1GPa、700 KにおいてZrのBraggスポットが見られる(デバイリングは、ボロン圧媒体及び六方晶BN試料容器からのもの)。図中の四角で囲った部分は、EDX実験において観測している角度領域に対応する。(d)10.7GPa、1050 KにおけるTiの回折パターン(デバイリングは、ボロン圧媒体及び六方晶BN試料容器からのもの)。

その圧力下での融点（約2500 K）の約1/3である（絶対温度比）。同様に、Tiにおいて急激な粒成長が見られた温度は、10.4GPaにおいて約890 Kであり、その圧力下での融点2200 Kの約1/2程度である。これらは、通常の結晶の粒成長が始まる温度に比べて比較的低い。また粒成長の開始温度は、各圧力での

相への相転移温度とほぼ一致しており、相転移に絡んだ現象と考えられる。過去の文献を調べてみると、Zr及びTiの高温相（bcc構造）は異常な格子振動^[8-10]、その結果として生じる異常な原子拡散を持つことが知られており^[11]、これらが高温高圧下における急激な粒成長に寄与したものと考えられる。一般に d 族の遷移金属は、常温もしくは高温下においてbcc構造をとる。しかしながら、そのbcc構造の安定性は元素によって異なり、 d 族から

d 族へと d 電子数が減少するにつれその安定性は減少していく。bcc構造の安定性の減少に伴い、つまり d 族から d 族に移行するにつれて、Lattice Dynamicsに特徴的な変化が現れ、低温相への転移につながるモード（縦波 $2/3$ [111]）がソフトになっていくことが知られている^[12]。また、これらの相における原子拡散は、[111]方向への原子のjumpによって支配されているために^[11]、このソフトになった縦波振動の影響を受け、拡散が促進される。そのために、Ti、Zr高温bcc相の自己拡散係数は、他の遷移金属に比べ、数桁大きいことが知られている^[13]。このような拡散は、低温相（ β 相）には見られず、 α 相のみに見られる特徴である。そのために、 α 相の安定領域まで昇温した際に、急激な粒成長が起こったものと考えられる。実際にわれわれは、この原子拡散の元となる異常な格子振動（ソフトな縦波 $2/3$ [111]）が起こっていることを、散漫散乱によって確認している（後述）。

X線回折パターンにおいて見られたもうひとつの不思議な点は、EDX実験の回折パターンにおいて、非晶質固体で説明するには小さすぎるが、通常の結晶と比べると大きなベースラインが見られる。この起源を調べるために、その散乱強度の波数依存性を調べ、これまで報告されている散漫散乱強度プロファイルと比較した。過去に、Zrにおける β 相転移及びZrNb合金における β 相転移のDynamicsを調べるために、X線散乱^[14]及び中性子散乱^[15]により、散漫散乱の2次元強度分布が調べられている。その結果、前述の異常な格子振動（ソフトな縦波 $2/3$ [111]モード）に起因して、散乱ベクトル

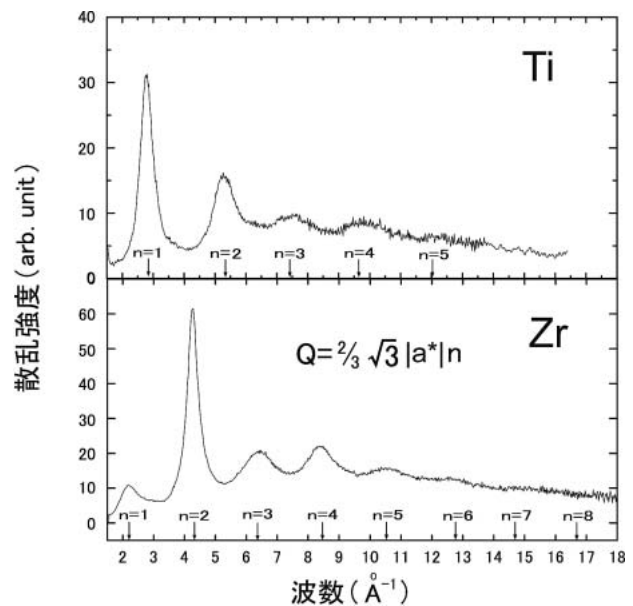


図4 bcc-Zr(7.5GPa、1000 K)とbcc-Ti(10.4GPa、1000 K)のX線散乱強度プロファイル。矢印は、 $Q=2/3 \sqrt{3} a^* \times n$ (n :整数)に対応。

$Q=2/3 \sqrt{3} a^* \times n$ (n :整数)の位置に強い散漫散乱が生じることが分かっている^[16-18]。今回得られたZr、Ti高温相における散乱強度プロファイル（図4）においても、そのハンプは、 $Q=2/3 \sqrt{3} a^* \times n$ (n :整数)に位置しており、今回観測された比較的大きなベースラインは、ソフトな縦波 $2/3$ [111]モードによる散漫散乱で説明がつく。

7. まとめ

以上のようにして、Zr、Tiの高温高圧下における非晶質化は否定され、単元素BMGは夢に終わった。Zhang&Zhao及びWangらの結果は高温下でも使用可能なBMGへの期待を抱かせたが、今回の結果はその実現が依然困難であることを再認識させるものとなった。一方、今回の結果は、単元素BMGの否定のみならず、高温実験家に注意を喚起している。EDX法は、マルチアンビルプレス高圧発生装置を用いた放射光実験において標準的な手法となっており、世界の多くの放射光施設で広く用いられているが、EDX法は試料が一般的な粉末であるということ的前提としており、それが崩れるような状況（例えば高温下、高剪断応力下等）ではそのデータの解釈に注意が必要である。

最後に否定された論文の著者であるにも関わらず、真実を明らかにするために快く超高純度Zr試

料を提供してくださり、一緒に実験をしてくださった J. Zhang 博士、Y. Zhao 博士に感謝をいたします。また cubic BN アンビルに関して技術的なアドバイスを頂いた Yanbin Wang 博士、単元素 BMG 形成の可能性に関して有益なコメントを下された長谷川博士に感謝をいたします。

参考文献

- [1] A. Inoue : Acta mater. **48** (2000) 279-306.
- [2] J. Zhang and Y. Zhao : Nature (London) **430** (2004) 332-335.
- [3] Y. Wang, Y. Z. Fang, T. Kikegawa, C. Lathe, K. Saksl, H. Franz, J. R. Schneider, L. Gerward, F. M. Wu, J. F. Liu and J. Z. Jiang : Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 155501.
- [4] T. Hattori, H. Saito, H. Kaneko, Y. Okajima, K. Aoki and W. Utsumi : Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 255504.
- [5] D. A. Young : Phase Diagrams of the elements, University of California Press, California (1991).
- [6] 箕村 茂編：丸善実験物理学講座18 超高压、丸善 (1998).
- [7] Y. Wang, W. B. Durham, I. C. Getting and D. J. Weidner : Rev. Sci. Instrum. **74** (2003) 3002-3011.
- [8] C. Stassis, J. Zarestky and N. Wakabayashi : Phys. Rev. Lett. **41** (1978) 1726.
- [9] W. Petry, A. Heiming, J. Trampenau, M. Alba, C. Herzig, H. R. Schober and G. Vogl : Phys. Rev. B **43** (1991) 10933-10947.
- [10] A. Heiming, W. Petry, J. Trampenau, M. Alba, C. Herzig, H. R. Schober and G. Vogl : Phys. Rev. B **43** (1991) 10948-10962.
- [11] W. Petry, T. Flottmann, A. Heiming, J. Trampenau and M Alba : Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 722-725.
- [12] B. M. Powell, P. Martel and A. D. B. Woods : Phys. Rev. **171** (1968) 727-736.
- [13] C. Herzig and U. Köler : Mater. Sci. Forum, **15-18** (1987) 301.
- [14] W. Lin, H. Spalt and B. W. Batterman : Phys. Rev. B **13** (1976) 5158-5169.
- [15] O. Dubos, W. Petry, J. Neuhaus and B. Hennion: Eur. Phys. J. B **3** (1998) 447-454.
- [16] J. R. Morris and K. M. Ho : Phys. Rev. B **63** (2001) 224116.

服部 高典 HATTORI Takanori

(独)日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門
放射光科学研究ユニット
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1
TEL : 0791-58-2624 FAX : 0791-58-0311
e-mail : takanori@spring8.or.jp

齋藤 寛之 SAITOH Hiroyuki

(独)日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門
放射光科学研究ユニット
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1
TEL : 0791-58-2624 FAX : 0791-58-0311
e-mail : cyto@spring8.or.jp

金子 洋 KANEKO Hiroshi

スプリングエイトサービス株)
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1
TEL : 0791-58-2624 FAX : 0791-58-0311
e-mail : kaneko@spring8.or.jp

岡島 由佳 OKAJIMA Yuka

スプリングエイトサービス株)
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1
TEL : 0791-58-2624 FAX : 0791-58-0311
e-mail : okaj@spring8.or.jp

内海 渉 UTSUMI Wataru

独)日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門
放射光科学研究ユニット
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1
TEL : 0791-58-2624 FAX : 0791-58-0311
e-mail : utsumi.wataru@jaea.go.jp

青木 勝敏 AOKI Katsutoshi

(独)日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門
放射光科学研究ユニット
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1
TEL : 0791-58-2624 FAX : 0791-58-0311
e-mail : k-aoki@spring8.or.jp